



PATENT

Customer No. 31561  
Attorney Docket No.: 9063-US-PA

1724

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Applicant : Masato Kawai et al.  
Application No. : 10/064,753  
Filed : Aug. 14, 2002  
For : Method And Apparatus For Producing Nitrogen  
Examiner :

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
Washington, D.C. 20231

Dear Sirs:

Transmitted herewith is a certified copy of Japanese Application No.: 2001-269010, filed on: Sept. 5, 2001.

A return prepaid postcard is also included herewith.

Respectfully Submitted,  
JIANQ CHYUN Intellectual Property Office

Dated: August 21, 2002

By: Belinda Lee  
Belinda Lee  
Registration No.: 46,863

Please send future correspondence to:  
7F.-1, No. 100, Roosevelt Rd.,  
Sec. 2, Taipei 100, Taiwan, R.O.C.  
Tel: 886-2-2369 2800  
Fax: 886-2-2369 7233 / 886-2-2369 7234

RECEIVED  
SEP 05 2002  
TC 1700



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 1 年 9 月 5 日

出 願 番 号

Application Number:

特願 2 0 0 1 - 2 6 9 0 1 0

[ ST.10/C ]:

[ J P 2 0 0 1 - 2 6 9 0 1 0 ]

出 願 人

Applicant(s):

日本酸素株式会社

RECEIVED  
SEP 05 2002  
TC 1700

2 0 0 2 年 3 月 2 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特 2 0 0 2 - 3 0 2 2 2 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 J90521A1

【提出日】 平成13年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/047

【発明の名称】 窒素製造方法および装置

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社  
内

【氏名】 川井 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社  
内

【氏名】 中村 章寛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社  
内

【氏名】 林田 政嘉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社  
内

【氏名】 渡辺 良紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社  
内

【氏名】 丸茂 信一

【特許出願人】

【識別番号】 000231235

【氏名又は名称】 日本酸素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706458

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素製造方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気を原料とし、圧力変動式吸着法により、窒素を製造する方法において、使用する吸着剤が、酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭であって、酸素吸着量が酸素の供給開始からその飽和吸着量の 50% に達するまでの時間  $T_O$  が 5 から 10 秒であり、該分子篩活性炭の窒素吸着量が窒素の供給開始からその飽和吸着量の 50% に達するまでの時間  $T_N$  が前記時間  $T_O$  の 4.1 倍以上である吸着特性を有する分子篩活性炭に原料空気を接触せしめて圧力変動式吸着法で窒素を得ることを特徴とする窒素製造方法。

【請求項 2】 前記吸着剤 1 トン当たりの製品窒素の発生量が、製品窒素純度の指標として窒素中の酸素濃度 100 ppm において  $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$  以上、1000 ppm において  $150 \text{ Nm}^3/\text{h}$  以上、10000 ppm において  $250 \text{ Nm}^3/\text{h}$  以上の発生量となるように運転することを特徴とする請求項 1 記載の窒素製造方法。

【請求項 3】 前記吸着剤 1 トン当たりの原料空気処理量が、製品窒素純度の指標として窒素中の酸素濃度 100 ppm において  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  未満、1000 ppm において  $570 \text{ Nm}^3/\text{h}$  未満、10000 ppm において  $690 \text{ Nm}^3/\text{h}$  未満の処理量となるように運転することを特徴とする請求項 1 および請求項 2 記載の窒素製造方法。

【請求項 4】 空気を圧縮する空気圧縮機と、該圧縮後の空気より水分を除去するドライヤーと、該水分が除去された圧縮空気が導入されて、空気中の酸素を選択的に吸着するため、酸素を選択的に吸着する吸着剤を充填した少なくとも 1 基の吸着塔と、該吸着塔で酸素が除去されて導出される製品窒素を一時貯留する製品槽とよりなると共に、前記少なくとも 1 基の吸着塔が、原料空気加圧導入の吸着工程と、該吸着工程後吸着塔の加圧気体を排除する減圧再生工程との工程を交互に周期的に切り替えて運転操作する圧力変動吸着式窒素製造装置であって、前記吸着塔に、酸素吸着量が酸素の供給開始からその飽和吸着量の 50% に達するまでの時間  $T_O$  が 5 から 10 秒であり、かつ窒素吸着量が窒素の供給開始か

らその飽和吸着量の50%に達するまでの時間T<sub>N</sub>が、前記時間T<sub>O</sub>の41倍以上の吸着性能を有する、酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭吸着剤が充填されてなることを特徴とする窒素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気を原料として、圧力変動式吸着法（P S A ; Pressure Swing Adsorption、以下「P S A 法」という）により、高純度の窒素ガスを得るために、吸着剤として特に分子篩活性炭（Carbon Molecular sieves、以下「C M S」という）を用いる窒素製造方法であって、具体的にはP S A 法による窒素製造の性能を向上させるための吸着剤として具備すべき分離性能を評価する指標を求め、該指標によって好適とされた吸着特性を有するC M S 吸着剤を用いたP S A 法による窒素製造方法とその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年窒素ガスの製造方法として、酸素と窒素の混合ガス、例えば空気から酸素を優先的に吸着する吸着剤を使用してP S A 法により高純度の窒素ガスを発生させる方法が広く用いられている。

C M S とは文字通り分子篩作用を有する活性炭であり、一般的な活性炭と比べその平均細孔径が小さくかつ細孔分布がシャープであることが特徴である。C M S はその細孔径と被吸着質の分子径が非常に接近しているため、吸着剤と被吸着質との組み合わせにおいて特定の組み合わせでの吸着速度が遅くなるという現象を示すとされている。

例えば、空気のような酸素と窒素の混合ガスから窒素富化ガスを得ようとする場合には、酸素と窒素との分子径の違いにより酸素の吸着速度に対して窒素の吸着速度が大幅に遅くなるようなC M S が好適である。

【0003】

又、P S A 法は、原料ガスを適当な圧力に加圧して吸着剤充填層を形成する吸着塔に通す吸着工程で、易吸着成分を優先的に吸着させて、難吸着性分を製品と

して採取し、かつ一定時間の該吸着工程により吸着剤が易吸着成分で飽和したら吸着工程にある吸着剤層を形成する吸着塔への原料ガスの供給を停止して、吸着塔を大気に開放して塔内の圧力を大気圧に降下させ、これにより吸着剤に吸着していた易吸着成分を脱着させて吸着剤の再生を行う。このような操作を1塔ないし複数の塔で吸着工程、再生工程を一定時間毎に繰り返すことによって連続的に製品を得る方法である。

## 【0004】

そして、CMSを吸着剤として用い、窒素のCMSへの吸着速度が酸素の吸着速度に比べて大幅に遅いこと、即ち、両者の吸着速度差を利用して例えば空気のような酸素-窒素の混合ガスからPSA法により窒素を製品として得る装置（いわゆる窒素PSA装置）は、そのプロセスとして一般に昇圧工程-吸着工程-減圧工程-再生工程で構成される。吸着工程から減圧工程への移行、再生工程から昇圧工程への移行に当たっては、2塔の吸着塔間でのガスのやり取り（2塔間での均圧操作と呼ばれる操作）を含むことが一般的である。

## 【0005】

ところで、窒素PSA装置の性能改良については、吸着剤及びプロセス両面に対して多くの技術が開示されている。吸着剤と窒素PSA装置の関係については、特公昭54-17595号公報に、炭化水素を添加して熱分解によりカーบอนを放出させて、これをコークスの細孔中に沈着させて得た分子篩コークスを用いる窒素PSA操作において、「原料ガスの送人を、分子篩コークス1m<sup>3</sup>あたり、毎秒0.01~0.04Nm<sup>3</sup>の貫流速度で行うことを特徴とする」ことが開示されている。

## 【0006】

又、特開昭59-45914号公報には、窒素PSA装置用CMSの製法に関して、PSA法で酸素と窒素を効率的に分離するための吸着剤として持つべき必要な性能は、酸素平衡吸着量として5mL/g程度以上、選択性において20~23以上が好ましいことが開示されている。なお、ここで選択性として示された前記値は、真空中に保った試料に対して25℃、1気圧において酸素を供給した時に、5秒間で吸着する酸素量と同一量の窒素を吸着するに要する時間（秒）を



求めて、その比を取ることで求めている。しかし、製造されたCMSに対して酸素及び窒素がどのような吸着速度を持っているかについては、何等言及されていない。

## 【0007】

一方、特開昭59-182215号公報には、CMSが約3～約20Åの平均有効細孔径であって、かつ酸素の拡散性としてあるべき範囲、及び酸素-窒素の選択率比が開示されている。しかし、平均有効細孔径の範囲が極めて広く、いかなる細孔径が酸素-窒素の分離に適当であるかが不明であること、又、窒素PSA装置に適用した結果が記載されていないため、開示された拡散性についても、その有効性を判断することができない。

## 【0008】

特開平3-232515号公報には、「吸着圧力245kPa(ゲージ圧)での酸素及び窒素の1分後の吸着量が、それぞれ20～27mg/g、及び1～6mg/gであり、かつ酸素及び窒素の平衡吸着量が22～34mg/gである分子篩炭素を使用」との記載があり、又PSA操作については、「高圧吸着工程での吸着時間を130～300秒とし、製品窒素の取り出し流量(L/min)を吸着塔容積(L)の0.1乃至3.0倍とする」、との開示がなされている。この公報では、用いた吸着剤の特性とともにPSA操作における特性値として、製品取り出し流量と吸着塔容積との比の範囲の限定が、製品窒素ガスに含まれている酸素ガス濃度に対応して決められており、具体的、かつ示唆に富んだ技術内容である。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記した従来技術に示されているように、窒素PSA装置に関するCMSとそのPSAプロセスについては、多くの先行技術があるが、CMSの特性を適切に示す因子、例えば、酸素平衡吸着量、窒素平衡吸着量、及びその吸着量比、酸素及び窒素の吸着速度、そして速度比、酸素及び窒素の吸着時間、そしてその時間比等が提案されているが、いまだに確立した評価方法と指標が得られていないのが現状であり、問題があった。又、窒素PSA装置の更なる小型化(コンパクト

化)、および製品純度の高純度(99.99%以上)化などの市場の要望に対して、これに十分に応えていないのが実情である。

#### 【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、CMS性能の特性をあらわす新たな指標を見出し、好適な指標値を有するCMSを用いて、製品窒素純度として、99%~99.999%の広い範囲において、従来の窒素製造装置の性能を大幅に改良するPSA操作方法を見出した。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

上記した課題を解決するため、

請求項1に係わる発明は、空気を原料とし、圧力変動式吸着法により、窒素を製造する方法において、使用する吸着剤が、酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭であって、酸素吸着量が酸素の供給開始からその飽和吸着量の50%に達するまでの時間T<sub>O</sub>が5から10秒であって、該分子篩活性炭の窒素吸着量が窒素の供給開始からその飽和吸着量の50%に達するまでの時間T<sub>N</sub>が前記時間T<sub>O</sub>の41倍以上である吸着特性を有する分子篩活性炭に原料空気を接触せしめて圧力変動式吸着法で窒素を得る窒素製造方法としたものである。

請求項2に係わる発明は、前記吸着剤1トン当たりの製品窒素の発生量を、製品窒素純度を指標として窒素中の酸素濃度100ppmにおいて100Nm<sup>3</sup>/h以上の量、1000ppmにおいて150Nm<sup>3</sup>/h以上の量、10000ppmにおいて250Nm<sup>3</sup>/h以上の発生量で運転する請求項1記載の窒素製造方法としたものである。

請求項3に係わる発明は、前記吸着剤1トン当たりの原料空気処理量を、製品窒素純度を指標として窒素中の酸素濃度100ppmにおいて500Nm<sup>3</sup>/h未満、1000ppmにおいて570Nm<sup>3</sup>/h未満、10000ppmにおいて690Nm<sup>3</sup>/h未満の処理量で運転する、請求項1および請求項2記載の窒素製造方法としたものである。

#### 【0012】

請求項4に係わる発明は、空気を圧縮する空気圧縮機と、該圧縮後の空気より

水分を除去するドライヤーと、該水分が除去された圧縮空気が導入されて、空気中の酸素を選択的に吸着するため、酸素を選択的に吸着する吸着剤を充填した少なくとも1基の吸着塔と、該吸着塔で酸素が除去されて導出される製品窒素を一時貯留する製品槽とよりなると共に、前記少なくとも1基の吸着塔が、原料空気加圧導入の吸着工程と、該吸着工程後吸着塔の加圧気体を排除する減圧再生工程との工程を交互に周期的に切り替えて運転操作する圧力変動吸着式窒素製造装置であって、前記吸着塔に、酸素吸着量が酸素の供給開始からその飽和吸着量の50%に達するまでの時間 $T_0$ が5から10秒であり、かつ窒素吸着量が窒素の供給開始からその飽和吸着量の50%に達するまでの時間 $T_N$ が、前記時間 $T_0$ の41倍以上の吸着性能を有する、酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭吸着剤が充填されてなる窒素製造装置としたものである。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、原料空気から酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭を吸着剤として用いて、圧力変動式吸着分離法により、窒素を製造するものであり、当該分子篩活性炭の特性を適確に表現する指標を求めるとともに、窒素製造装置との関係を求めたものである。

## 【0014】

## ＜本発明の吸着剤の特性指標＞

CMSの特性、即ち、吸着速度と分離比についての従来考え方は、例えば「Extended Abstracts . International Symposium on Carbon . New Processing and New Application . 1982 p.438, Fig.5」、に記載されているように、酸素の拡散係数が大きくなれば（すなわち速い吸着速度を持つと）酸素と窒素の拡散係数比（分離比）は小さくなるという関係があると理解されてきた。

この関係自体は、基本原則として現在も有効であるが、市販されているCMSあるいは本発明において試作したCMSの性能を比較してみると、窒素PSAに用いられるCMSの吸着速度範囲においては、分離比は概ね類似した範囲にあることを見出した。

又、従来のPSA法に用いられていたCMSについて見ると、その吸着速度は

特定の速度以下であることが確認された。これは、先に述べた過去の文献から類推するに、一定値以上の分離比があることがP S A法にとっての必須条件と考えられていたことによるものであると考えられる。

## 【 0 0 1 5 】

そこで、本発明に係わるC M Sの指標として、吸着速度に関する測定値を規定するため、ここに、先ず、その測定方法を規定する。吸着量を測定する装置として市販されており比較的広く用いられている装置として日本ベル（株）製ベルソープ28がある。この装置で用いている方式はいわゆる定容式と称する方式であり、再生状態にある吸着剤に対してガスを段階的に供給して吸着量を測定する。この時、ガスが供給されたときからの系内の圧力変化が測定されているので、これを利用することで吸着速度が測定できる。

## 【 0 0 1 6 】

本装置により得られた圧力変化曲線の測定例を図1に示す。図1はC M S吸着剤の吸着による圧力減衰グラフである。なお、該図1において横軸に経過時間（秒）、縦軸には初期圧力 $p_0$ から平衡圧力 $P_2$ を引いた値を基準としてある時間の圧力 $p$ に対して平衡圧力 $P_2$ を考慮した変化率 $(p - P_2) / (p_0 - P_2)$ を示したものである。

## 【 0 0 1 7 】

一般に、吸着による圧力変化曲線は初期圧力と平衡圧力に対して中間圧力を示す点（初期圧力から平衡圧力を引いた値の $1/2$ ）で概ね点対称の形状を持ち、吸着理論に基づく理論曲線とのカーブフィッティングによる物質移動係数を算出する際にも吸着量が平衡吸着量の50%を示す付近を用いることが多い。吸着速度を示す指標としては物質移動係数の大きさを比較することが最も定量的であると言えるが、理論曲線と実測値としての曲線は完全に一致するものではないため、物質移動係数が必ずしも正確とは言えない問題があった。このようなことから吸着速度の指標として「再生状態にある（真空に保たれた）C M Sに対して酸素あるいは窒素ガスをガスシリンダから供給して吸着させた場合、ガスの供給開始から吸着平衡値の50%の吸着量に至るまでの時間（酸素吸着時間 $T_O$ または窒素吸着時間 $T_N$ ）」の値を用いて比較することは、簡便であるとともに指標値を

得る上での個人差が起こり得ないと言う利点がある。

【 0 0 1 8 】

＜本発明の吸着特性指標を有する吸着剤の試作＞

一方、各種吸着速度を持つCMSは市販品、あるいは試作することで得られる。CMSの原料となる活性炭の製造法に関して、本発明は、とりたてて限定をするものではない。本発明では、特許第2995495号の技術に基づき、CMSの原料としてヤシ殻由来の乾留炭を用いた。また原料活性炭の性状についての選定をベンゼン吸着量を指標として行った。ベンゼン吸着量は、いわゆるガス流通法によりベンゼン蒸気を窒素気流により送って活性炭に吸着させ測定した。吸着温度は25℃である。すなわちベンゼン吸着量0.05～0.12 g/gの活性炭が妥当な原料である。ベンゼン吸着量が多いことは細孔径が比較的大きいことを示すものと考えられ、一方、ベンゼン吸着量が少ないことはベンゼンが通過できる細孔径を持つ細孔が比較的少ない（小さめの細孔径が多い）と考えられる。

【 0 0 1 9 】

原料活性炭をCMS化する方法としては特公昭54-17595号公報を参考にした。熱分解性炭化水素としてはベンゼンを用い、窒素気流中に2%のベンゼンを含ませて加熱した炉中に保持した原料活性炭へ送った。ベンゼンを熱分解させる温度は700～750℃を選定した。熱分解した炭素を原料活性炭に沈着させる時間を調整して、吸着速度の速いCMS、遅いCMSを作り分けた。

【 0 0 2 0 】

先に述べた原料活性炭の選定として、ベンゼン吸着量を指標とした理由は、細孔径が比較的大きい活性炭をCMS化した場合CMS化処理時間が長くなって外乱要素を受けやすく均一な細孔径を持つCMSとすることが困難となって、所望の分離比が得られない。又、原料活性炭の細孔径が小さい方に偏っていると、CMS化処理に要する時間が比較的短くなりカーボンの沈着し易いところと沈着し難いところとの差が出て、均一な吸着速度を持つCMSにすることが難しい傾向があることによるものである。

【 0 0 2 1 】

以上の条件で、原料活性炭を、ベンゼンの熱分解によってカーボンを沈着させ

てCMSを調製した。そして、カーボンを沈着するための処理時間を調整することにより、平衡吸着量の50%を吸着する時間（吸着速度）の異なる、CMS-A、CMS-B、CMS-C、CMS-D、CMS-E、及びCMS-Fの6種類の吸着速度を持つCMS吸着剤を調製試作した。これらのCMS吸着剤の酸素の平衡吸着量の50%吸着達成時間TO、窒素の平衡吸着量の50%吸着達成時間TN、及びその比（分離比）TN/TOを表1に表示する。測定条件としては吸着温度は25℃、初期圧力P0は概ね26.7kPa（絶対）となるようガスを導入した。表1は市販の吸着量測定装置ベルソープ28による測定値である。

【0022】

【表1】

吸着剤	酸素 TO [sec.]	窒素 TN [sec.]	窒素 TN/酸素 TO [-]
CMS-A	13.7	580	42
CMS-B	11	460	42
CMS-C	9.6	420	44
CMS-D	8.2	325	40
CMS-E	6.8	285	42
CMS-F	5.8	210	36

【0023】

<PSA式窒素製造装置と運転操作状態による採取製品窒素純度と窒素採取量の関係>

次にPSA式窒素製造のプロセスは、基本的には相対的に高い圧力で行われる吸着工程と相対的に低い圧力で行われる再生工程からなる。そして、これに再生工程の圧力から吸着圧力へと上昇させる昇圧操作、吸着工程圧力から再生工程圧力へと圧力を減じていく降圧操作が加わる。更にその上、昇圧操作及び／又は降圧操作のうちの一部として複数吸着塔を連結して、吸着工程にあった高い圧力下にある塔内に保持されたガスを、再生工程にあった低い圧力下にある塔へ回収する均圧操作が追加される。

【0024】

一般的には2基の吸着塔を用いて、一方の塔が吸着工程にある時に、他方の塔

は再生工程にあるように組み合わせて、一定時間毎に交互に吸着工程と再生工程を切り替えて連続的に製品を得ることが行われる。

図 2 に本発明の窒素製造装置の概略系統図を示し、該図 2 を参照して本発明の窒素製造方法を説明する。

先ず、原料空気は空気圧縮機 1 3 により所定の圧力たとえば最大圧力として 7 8 6 k P a (ゲージ圧) まで圧縮され、エアドライヤー 1 4 を経由して吸着塔 1 1、1 2 へ供給される。吸着塔 1 1、1 2 内には C M S が充填されている。

【 0 0 2 5 】

そこで、今吸着塔 1 1 が吸着工程にあって、吸着塔 1 2 が再生工程にあるとすると、原料空気は圧縮機で加圧されてエアドライヤー 1 4 を通過して、水分を除去して乾燥された後、弁 1 7 を通って吸着塔 1 1 へ供給される。該吸着塔 1 1 に供給された加圧原料空気は、吸着塔 1 1 に充填してある C M S と接触して酸素が選択的に吸着除去され、酸素に比べ相対的に吸着されにくい窒素が弁 2 3 より取り出され製品槽 2 9 を経てガスユーザーに供給される。

【 0 0 2 6 】

一方、再生工程にある吸着塔 1 2 は、弁 2 0 を開として吸着塔 1 2 内のガスを大気に放出することで、吸着塔 1 2 内の圧力を下げ、吸着している酸素を脱着する。この時製品窒素の一部を調節弁 3 0、自動弁 2 5 を経て吸着塔 1 2 に供給して、吸着塔 1 2 内に残留する比較的酸素分に富んだガスをパージすることが行われる。

【 0 0 2 7 】

吸着塔 1 1 の吸着工程と、吸着塔 1 2 の再生工程が終わった時点で、弁 1 7、1 8、1 9、2 0、2 3、及び弁 2 4 をそれぞれ閉とし、一方弁 2 1、2 5、2 6 を開として、吸着工程終了時に吸着塔 1 1 内に残留するガスを再生工程が終わって低い圧力にある吸着塔 1 2 へ回収することが行われる。この操作は均圧操作と言われるものであり、吸着塔 1 1 にとっては均圧減圧となり、吸着塔 1 2 にとっては均圧加圧となる。

吸着工程終了時の吸着塔圧力は、配管や吸着剤充填層の圧力損失により原料空気圧縮機の吐出圧力より若干低い圧力となりたとえば 6 3 7 k P a (ゲージ圧)

である。また再生工程は大気圧で行われるため  $0 \text{ kPa}$  (ゲージ圧) であり、均圧操作では両者を連結すると算術的には  $(0 + 637) / 2 = 319 \text{ kPa}$  (ゲージ圧) となるが、実際は均圧時間は極めて短いこと等により均圧加圧側の圧力はこの数値より幾分低めの圧力となる。

## 【 0 0 2 8 】

均圧工程を終えた吸着塔 1 1 は、均圧に用いた弁 2 1、2 5、2 6 を閉とした後弁 1 8 が開として塔内に残留したガスを大気に放出し再生工程を行う。一方、吸着塔 1 2、は前記した如き均圧工程により幾分昇圧された後、弁 1 9 を開として、原料空気が圧縮機 1 3 で加圧されて供給され、所定の吸着圧力に向かって加圧が行われる。

なお、吸着塔へ空気を供給しての加圧状態から、製品窒素が取り出される状態への切り替えは、吸着塔内の圧力が製品槽 2 9 の圧力を上回るようになった時点で、弁 2 3 あるいは 2 4 が開として行われる。

なお、吸着塔へ空気を供給した時、加圧から吸着工程終了まで空気の供給は連続するため、吸着塔内の圧力は吸着工程終了時に向かって連続的に上昇傾向を示すのが一般的である。

## 【 0 0 2 9 】

P S A 操作においてサイクルタイムは重要な操作要素であり、用いる C M S が有する酸素の吸着速度を参考にして選ぶことが適切である。即ち、酸素の吸着速度が速い場合は早めのサイクルタイム選定が適切であり、もし、この早い吸着速度を持つ C M S を遅いサイクルタイムで使うようにすると、酸素が十分吸着されるが、同時に製品となるべき窒素も吸着される量が増えて、製品の回収率を下げる恐れがある。

## 【 0 0 3 0 】

又、P S A 式窒素製造装置の性能は、必要とする吸着剤 C M S の充填量  $[\text{kg}]$ 、供給された空気量  $[\text{Nm}^3/\text{h}]$ 、取り出された窒素量  $[\text{Nm}^3/\text{h}]$  等の因子によって特定される。P S A 式窒素製造装置にとって良い性能とは、少ない吸着剤充填量でよりたくさんの製品窒素が取れることであり、またそのために必要とする供給空気量が少ないことである。



P S A 操作条件（吸着圧力、再生圧力、サイクルタイム）を一定とすると、P S A 式窒素製造装置の特性として、採取製品量をより多く取り出すと、その量に見合った比較的低い窒素純度（不純物としてより多くの酸素を含む状態）となる。一方、採取する窒素製品量を減らせば、製品窒素の純度はその量に見合うように上昇（不純物としての酸素の含有量が低下した状態）することとなる。

## 【 0 0 3 1 】

そこで、採取する製品窒素量  $Q_{N_2}$  [ $N m^3/h$ ] を、製品窒素純度 99% で得るとした場合、供給された原料空気量が  $Q_{Air}$  [ $N m^3/h$ ] とすると、窒素回収率  $\eta$  [%] は、以下の式で示される。

$$\eta = [ (Q_{N_2} \times 0.99) / (Q_{Air} \times 0.79) ] \times 100$$

ここで、空気にはアルゴン（A r）が約 1% 含まれるが、一般的にはアルゴン（A r）も不活性ガスであることから、窒素と区別することは行われない。

なお、窒素回収率  $\eta$  が高いことは、上式から判るように原料空気の消費量が少なくて済むことを意味するから、ひいては原料空気を圧縮する圧縮動力が少なくて済むことを意味する。

## 【 0 0 3 2 】

いま、吸着塔に充填した C M S の重量が  $W$  [トン] とすれば、単位吸着剤重量基準の窒素発生量  $w_0$  [ $N m^3/h/トン$ ] は、次の式で表される。

$$w_0 = Q_{N_2} / W$$

ここで、単位吸着剤重量基準の窒素発生量  $w_0$  が大きいと言うことは、一定量の窒素発生に要する吸着剤量が少なくて済むことであり、それ故、吸着塔のサイズが小さい規模となり、又、吸着剤購入費用が少なくて済むことを意味するものである。なお、ここで吸着剤重量  $W$  [トン] を、吸着剤充填密度 [ $m^3/kg$ ] を用いて必要な吸着剤を充填するに要する容積 [ $m^3$ ] に換算して用いることも可能であるが、それは、単に単位換算の問題である。

## 【 0 0 3 3 】

さて、先に述べたように、P S A操作条件（吸着圧力、再生圧力、サイクルタイム）を一定とすれば、P S A式窒素製造装置の特性として多くの製品量を取り出せばその量に見合った比較的低い窒素純度（不純物として多くの酸素を含む状態）となり、製品量を減らせば製品窒素の純度はその量に見合うように上昇（不純物としての酸素の含有量が低下した状態）して安定する。

一般的に性能の良いC M Sを使えば、少ない吸着剤充填量で所望の窒素純度や所望の発生量の窒素ガスが製品として得られる訳である（装置設計としては、所望の窒素純度や、所望の量の窒素が得られるように吸着剤充填量を決める）。すなわち、P S A式窒素製造に用いるC M Sの性能が特定されれば、窒素濃度がいかなる純度で、又、いかなる量で得られるのかは決まることとなる。即ち、本発明の示すC M SをP S A法による窒素富化ガスの分離に用いれば、従来用いられていたC M Sに比べて著しく大きい吸着剤単位重量当たりの製品発生量が得られることとなるものである。

## 【 0 0 3 4 】

次に、当該C M Sを用いたP S A式窒素製造装置により、空気から窒素富化成分を分離した場合の吸着剤単位重量基準の窒素発生量（装置の製品窒素発生能力 $[\text{Nm}^3/\text{h}]$ ／吸着剤充填量 $[\text{トン}]$ ）を、製品窒素中の酸素含有量として100、1000、10000ppmの各点において求めた。

この吸着剤単位重量基準の窒素発生量は、本発明の吸着剤を用いたP S A式窒素製造装置の吸着塔規模（具体的には必要とする吸着剤重量）とその装置から得られる窒素富化ガス量の関係について規定するものである。

## 【 0 0 3 5 】

## 【実施例】

## 〔実施例1〕

実施例1として、前記表1に標示した平衡吸着量の50%吸着達成速度の異なるC M S-A、C M S-B、C M S-C、C M S-D、C M S-E、及びC M S-Fの6種類のC M S吸着剤について、上記図2に図示したP S A式窒素製造装置を用いて、下記の操作条件で実験を行った。

< P S A 運転操作条件 >

・ 吸着圧力；吸着工程終了時圧力 6 3 7 k P a （ゲージ）

・ 半サイクルタイム：

C M S - A ： 1 2 0 秒、C M S - B ： 1 2 0 秒、C M S - C ： 1 2 0 秒、

C M S - D ： 9 0 秒、C M S - E ： 9 0 秒、C M S - F ： 9 0 秒

・ P S A 工程：空気加圧－吸着－均圧減圧－減圧再生－パージ再生－均圧加圧  
たとえば半サイクルタイムが 9 0 秒の場合

空気加圧から吸着まで： 8 5 秒

均圧減圧： 5 秒

減圧再生からパージ再生まで： 8 5 秒

均圧加圧： 5 秒

空気加圧から均圧減圧まで、および減圧再生から均圧加圧までが半サイクルに相当する。

【 0 0 3 6 】

・ 吸着剤使用量： 1 6 k g （ 1 塔当たりの充填量）

・ 吸着塔寸法： 2 3 . 7 リットル

・ 実験温度： 2 5 ℃

上記した操作条件に示したように、半サイクル時間は各吸着剤毎に適切と思われる値を選んで実験した。これによって得られた上記各種 C M S の収率  $\eta$  [%] と単位収量  $w_0$  [ $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$ ] = (窒素発生量) / ( 1 塔中の吸着剤充填量) の P S A 性能を表 2 に表示する。

【 0 0 3 7 】

【表 2】

製品 窒素 純度	CMS-A		CMS-B		CMS-C		CMS-D		CMS-E		CMS-F	
	収率	収量	収率	収量	収率	収量	収率	収量	収率	収量	収率	収量
99%	53	185	53	210	57	250	52	260	55	300	50	277
99.9%	41	115	40	130	46	150	40	160	44	180	38	173
99.99%	34	65	30	85	35	107	29	100	33	116	29	116

【0038】

上記、表 1 および表 2 の結果より明らかなように、酸素の飽和吸着量の 50% 吸着達成時間  $T_O$  が 10 秒以下の CMS では、PSA 操作における収量が大きい値を示している。今表 1 の実測値において、酸素の飽和吸着量の 50% 吸着達成時間  $T_O$  が 5.8 秒から 9.6 秒の CMS-C, D, E 及び F において良好な値を示した。即ち、収量において、酸素の飽和吸着量の 50% 吸着達成時間  $T_O$  が 10 秒以下の吸着剤 CMS-C, D, E および F と、 $T_O$  が 10 秒以上の吸着剤 CMS-A, B とでは、各製品窒素純度でバラツキはあるが約 20% の収量差がある。

すなわち、吸着量が 50% に達するに要する時間として高々 1~2 秒程度の違いであるが、PSA 式窒素製造装置としての性能差は無視し得ないほど大きい。従って、酸素の飽和吸着量の 50% 吸着達成時間  $T_O$  は、5~10 秒が好適であることが確認された。

【0039】

又一方、PSA 式窒素製造方法での吸着性能として、窒素回収率  $\eta$  を見たとき、CMS-D および F は、その他の CMS-A, B, C 及び E に比べて相対的に小さい収率となっていることが認められた。そして、酸素の飽和吸着量の 50% 吸着達成時間  $T_O$  と、窒素の飽和吸着量の 50% 吸着達成時間  $T_N$  の比（分離比）を表 1 より見ると、吸着剤 CMS-D および F について、これ以外の他の吸着剤 CMS-A, B, C 及び E に対して、分離比  $(T_N/T_O) = 4.1$  の値の上下いずれかにあるかによって、一つの境界になっていることが確認された。

## 【 0 0 4 0 】

ところで P S A 操作に用いられる吸着圧力は任意に選ぶことができる。従って前述の P S A 操作による窒素発生量  $Q_{N_2}$  は、用いる吸着圧力に依存して変化する。それ故、本発明の 1 つの特徴は、この実施例 1 に基づく操作条件に対応した窒素発生量を特定したものである。

即ち、平衡吸着量の 5 0 % に達するまでの時間  $T_O$  および分離比 ( $T_N / T_O$ ) で特定される吸着剤 CMS - C, E を用いることにより、採取する窒素純度に応じて、吸着剤 1 トン当たりの窒素発生量がそれぞれ  $100 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  以上の量 (含有酸素不純物: 100 p p m の時)、 $150 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  以上の量 (含有酸素不純物: 1000 p p m の時)、 $250 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  以上の量 (含有酸素不純物: 10000 p p m の時) で効率よく採取することができる。以上の値は平衡吸着量の 5 0 % に達する時間  $T_O$  および分離比 ( $T_N / T_O$ ) で特定される CMS - C および E について収量の低い方の吸着剤 CMS - C の値を下限として決まる。

なお、本発明は、上記実施例における操作条件にのみ適用されるものではなく、通常の P S A 操作条件を変えた条件についても適用できることは言うまでもない。

## 【 0 0 4 1 】

## 〔実施例 2〕

次に、実施例 2 として、前記した 6 種の CMS - A、B、C、D、E、及び F を用いた P S A 式窒素製造装置により、原料空気から窒素富化成分ガスを分離した場合の、吸着剤単位重量基準の空気処理量 [ $\text{Nm}^3 / \text{h} / \text{トン}$ ] = (装置の原料空気処理能力 [ $\text{Nm}^3 / \text{h}$ ]) / (吸着剤充填量 [トン]) を、採取する製品窒素中の酸素含有量として、100 p p m、1000 p p m、10000 p p m の各場合について求めた。

吸着剤単位重量基準の空気処理量は、窒素富化成分ガスを得るために必要な空気量と吸着剤との関係を特定するものである。

## 【 0 0 4 2 】

前記したように、P S A 式窒素製造装置の重要な特性として窒素回収率があり、用いる CMS の特性により P S A 式窒素製造装置の窒素回収率も決まってくる

単位吸着剤重量当たりの空気処理量  $[\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}]$  は、窒素回収率を用いて次のような方法で計算される。

$$\text{単位吸着剤重量当たりの空気処理量} [\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}] = \frac{(\text{製品窒素流量} \times \text{窒素含有率})}{(\text{窒素回収率} \times 0.79 \times \text{吸着剤充填量})}$$

いま、前記した 6 種の各吸着剤について、上記図 3 に図示した P S A 式窒素製造装置を用いて実験を行った実施例 1 の結果より、上式により単位吸着剤重量当たりの空気処理量を求めた。その結果を表 3 に表示する。

なお、吸着剤充填量を 1 トンとする。

【 0 0 4 3 】

【表 3】

製品窒素 純度	CMS-A	CMS-B	CMS-C	CMS-D	CMS-E	CMS-F
	空気量 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$	空気量 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$	空気量 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$	空気量 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$	空気量 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$	空気量 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}$
99%	437	497	550	627	684	694
99.9%	355	411	412	506	517	576
99.99%	242	359	387	436	445	506

【 0 0 4 4 】

表 3 の結果で、以下のような操作運転することが好ましいことが確認された。

・採取する製品窒素ガス中の酸素含有量が 1 0 0 p p m (窒素純度 9 9 . 9 9 %) では、吸着剤 C M S - F の空気処理量が 5 0 0  $[\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}]$  以上となり、他の吸着剤と比べて極端に大きくなっている。これに対して C M S - A, B, C, D、及び E では、約 4 5 0  $[\text{Nm}^3/\text{h}/\text{トン}]$  以下の低い空気処理量であった。

ところで吸着剤の性能が良いと言うことは、多くの空気が処理できてかつ窒素の収量も多いことに他ならない。このような見方をすると 1 0 0 p p m の窒素純

度では、たとえばCMS-Dを基準値として、製品収量が多いのはCMS-C、E、Fであり、一方空気量ではCMS-C、EはそれぞれCMS-Dの空気量を基準として-11%、+2%であるが、CMS-Fでは+16%の空気量となっている。従って100ppmの点で望ましい吸着剤は、CMS-C、D、Eである。

## 【0045】

・採取する製品窒素ガス中の酸素含有量が1000ppm（窒素純度99.9%）では、吸着剤CMS-Fの空気処理量が570[Nm<sup>3</sup>/h/トン]以上となり、ここでも他の吸着剤と比べて極端に大きな値となっている。これに対してCMS-A、B、C、D及びEでは、520[Nm<sup>3</sup>/h/トン]以下の低い空気処理量であった。

前記と同様に1000ppmの窒素純度でたとえばCMD-Dを基準値として、製品窒素量が多いのはCMS-E、Fである。空気量ではCMS-Eは+2%であるが、CMS-Fでは+14%となっている。一方CMS-Cについて見ると製品量は-6%であるが空気量は-19%であり、製品採取の効率は良い。従って1000ppmの点で望ましい吸着剤はCMS-C、D、Eである。

## 【0046】

・採取する製品窒素ガス中の酸素含有量が10,000ppm（窒素純度99%）では、各吸着剤の空気量はばらついておりこの点だけでの判別は困難である。

前記のようにCMS-Dを基準として窒素収量、空気量を見ると、窒素収量でCMS-D以上となるのはCMS-E、Fである。しかるに空気量ではCMS-EがCMS-Dに対して+9%の増加で窒素収量が+15%であるのに対して、CMS-Fでは空気量が+11%増えても窒素収量は+7%でしかない。CMS-Cについてみると、窒素収量は-4%であるが空気量では-12%であり製品採取の効率は良い。すなわち窒素純度10,000ppmの点でも望ましい吸着剤はCMS-C、D、Eである。

## 【0047】

ここでの比較には、一例としてCMS-Dを基準としていずれの窒素純度にお

いてもCMS-C, D, Eが優れるとの結果であったが、Eを基準として見るとCMS-Dは窒素純度99%、99.9%、99.99%のそれぞれにおいて空気量は-8%、-2%、-2%であるが、窒素収量では-13%、-11%、-14%であり窒素回収効率は著しく劣ることが明らかである。またEを基準としてみると、CMS-Cは窒素純度99%、99.9%、99.99%のそれぞれにおいて空気量は-20%、-20%、-13%であるが、窒素収量では-17%、-17%、-8%であり製品採取の効率は良い。

従って望ましい吸着剤はCMS-CおよびEである。空気量に係わる吸着剤特性の指標として窒素TN/酸素TOの比であり、表1ではCMS-Fが十分な酸素TO値(吸着速度)を持ちながら窒素TN/酸素TOの比が不足しているため表2, 3のPSA評価結果では良い結果とならなかった。このことから、CMS-Fの値を上限として100ppmでは500Nm<sup>3</sup>/h/トン未満、1000ppmでは570Nm<sup>3</sup>/h/トン未満、10,000ppmでは690Nm<sup>3</sup>/h/トン未満とされる。

## 【0048】

なお、本発明の請求項2, 3での数値限定は、請求項1の吸着剤を用いれば、窒素中の酸素濃度が、100ppm、1000ppm、10000ppmの条件において限定されたようなPSA性能を得ることができることを意味するものであるが、実用装置において一つの装置でこのような各濃度を出すことはなく、客先の必要とする特定濃度を発生するような装置として装置は造られる。従って、その濃度と本発明の請求するところを比較して、実用装置で発生している製品窒素濃度条件で本発明の限定範囲内であれば抵触を意味する。

また、中間濃度領域は、限定値の不純物酸素濃度100ppmと1000ppmでの値を結ぶ線、および、1000ppmと10000ppmでの値を結ぶ線で規定される。

## 【0049】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本願発明にあっては、空気から窒素を製造する装置において、酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭(CMS)の酸素吸着量が酸素の供



給開始からその飽和吸着量の 50% に達するまでの時間  $T_O$  が 5 ~ 10 秒であつて、かつ、該分子篩活性炭の窒素吸着量が窒素の供給開始からその飽和吸着量の 50% に達するまでの時間  $T_N$  が前記時間  $T_O$  の 4.1 倍以上である吸着剤を用いることにより、製造装置の性能を向上させることができた。従つて、P S A 式窒素製造方法で効率よく窒素を採取するための C M S 特性を上記した指標で適切に示す指標として得ることができた。

## 【0050】

又、上記した特性指標の C M S 吸着剤を用いることにより、採取する窒素純度に応じて窒素発生量をそれぞれ、 $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$  以上の量（含有酸素不純物：100 p p m の時）、 $150 \text{ Nm}^3/\text{h}$  以上の量（含有酸素不純物：1000 p p m の時）、 $250 \text{ Nm}^3/\text{h}$  以上の量（含有酸素不純物：10000 p p m の時）と向上して、収率も窒素純度 99%、99.9%、99.99% のそれぞれにおいて 55%、44%、33% 以上で効率よく採取可能とすることができる。

## 【0051】

更に、本発明の上記した特性指標の C M S 吸着剤を用いることにより、採取する製品窒素純度に従つて、適宜処理容量を効果的に向上せしめた運転操作ができ、運転効果の高い窒素製造が可能となると共に、装置が更に小型化（コンパクト化）できる、そして、製品純度の高純度（99.999% 以上）化に有効な吸着剤特性を見出すことができた。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 C M S 吸着剤の時間経過に伴う吸着による圧力減衰グラフである。

【図 2】 P S A 式窒素製造装置の一例を説明する概略系統図である。

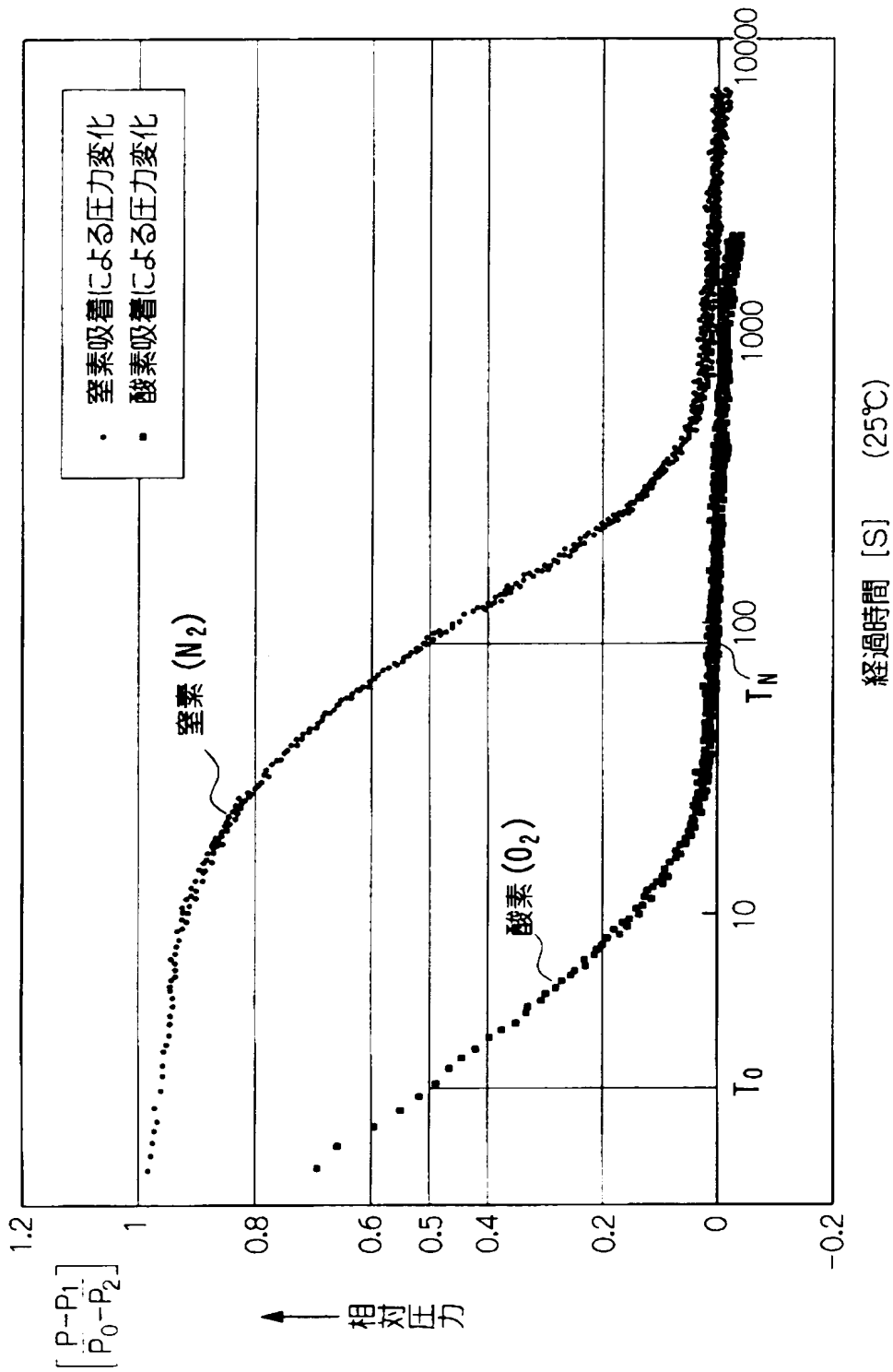
## 【符号の説明】

11、12…吸着塔、 13…空気圧縮機、 14…ドライヤー、 17、  
18、19、20、21、23、24、25、26、…切替弁、 30…絞り弁、  
29…製品槽、  
 $T_O$ …酸素飽和吸着量の 50% 吸着時の経過時間、  
 $T_N$ …窒素飽和吸着量の 50% 吸着時の経過時間

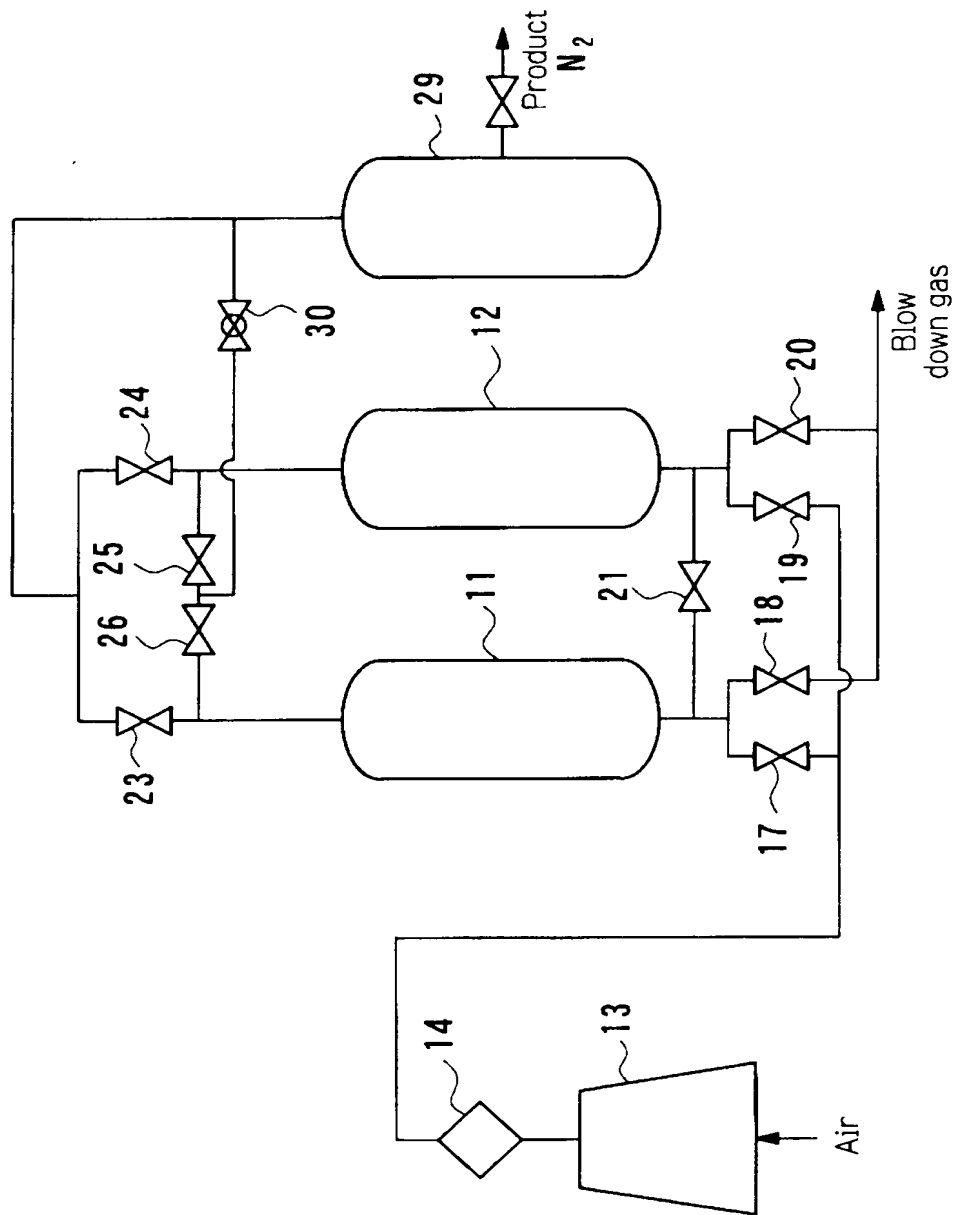
特 2 0 0 1 - 2 6 9 0 1 0

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気から P S A 法で窒素を得る窒素製造装置の性能を大幅に改良するのに好適な指標値を有する C M S を用いて、窒素製造の効率を向上させる。

【解決手段】 吸着塔 1 1、1 2 が、空気圧縮機 1 3 より加圧空気が供給されて酸素を吸着して窒素を導出して製品槽 2 9 に採取する吸着工程と、吸着工程後塔内の吸着ガスを排除する再生工程とを、それぞれ交互に周期的に切り替えて運転される P S A 式窒素製造装置であって、前記吸着塔 1 1、1 2 に、酸素吸着量が酸素の供給開始からその飽和吸着量の 5 0 % に達するまでの時間 T O が 5 ～ 1 0 秒であり、かつ、窒素吸着量が窒素の供給開始からその飽和吸着量の 5 0 % に達するまでの時間 T N が前記酸素の時間 T O の 4 1 倍以上の吸着特性を有する、酸素を選択的に吸着する分子篩活性炭を吸着剤として充填したものである。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 2 6 9 0 1 0
受付番号	5 0 1 0 1 3 0 4 6 8 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 9 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000231235
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号
【氏名又は名称】	日本酸素株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000231235]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区西新橋1丁目16番7号

氏 名

日本酸素株式会社